

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269185

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl. C07F 15/00
B01J 31/24
C07C 29/136
C07C 31/20
C07C 67/333
C07C 69/716
// C07B 61/00

(21)Application number : 10-092174

(71)Applicant : TAKASAGO INTERNATL CORP

(22)Date of filing : 23.03.1998

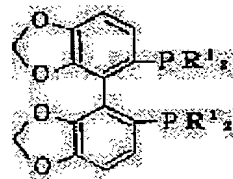
(72)Inventor : SAYO NOBORU
SAITO TAKAO
YOKOZAWA TORU

(54) RUTHENIUM-PHOGPHINE COMPLEX AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a ruthenium-phosphine complex which is stable and has high catalytic activity.

SOLUTION: This complex shown by the formula $[\text{RuX}(\text{L})]_2(\mu\text{-X})_3\text{-}[\text{R}_2\text{NH}_2]^+$ [R₂ is H, a 1-5C alkyl, a cycloalkyl, or the like; L is a diphosphine ligand shown by the formula R₁ is a (substituted) phenyl, naphthyl, or the like; X is a halogen] (e.g. $[\text{RuCl}(\text{S-SEGPHOS})]_2(\mu\text{-Cl})_3\text{-}[\text{Et}_2\text{NH}_2]_4$) is obtained by reacting a ruthenium complex shown by the formula $[\text{RuX}(\text{arene})(\text{L})]\text{X}$ [X is a halogen; arene is a (substituted) phenyl; L is a tertiary diphosphine ligand shown by the formula] with an ammonium salt of the formula R_2NHHN . The ruthenium complex shown by the formula $[\text{RuX}(\text{arene})(\text{L})]\text{X}$ is obtained by reacting $[\text{RuCl}_2(\text{arene})]_2$ with a tertiary diphosphine L in a solvent such as methanol at 20-50° C for 1-3 h when X is chlorine.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 6 9 1 8 5

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 0 月 5 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07F 15/00			C07F 15/00	A
B01J 31/24			B01J 31/24	Z
C07C 29/136			C07C 29/136	
31/20			31/20	Z
67/333			67/333	

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 9 2 1 7 4

(22) 出願日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 3 月 2 3 日

(71) 出願人 0 0 0 1 6 9 4 6 6

高砂香料工業株式会社

東京都大田区蒲田五丁目 3 7 番 1 号

(72) 発明者 佐用 昇

神奈川県平塚市西八幡 1 丁目 4 番 1 1 号

高砂香料工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 齊藤 隆夫

神奈川県平塚市西八幡 1 丁目 4 番 1 1 号

高砂香料工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 横澤 亨

神奈川県平塚市西八幡 1 丁目 4 番 1 1 号

高砂香料工業株式会社総合研究所内

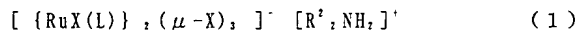
(74) 代理人 弁理士 渡辺 一雄

(54) 【発明の名称】 ルテニウム-ホスフィン錯体及びその製造方法

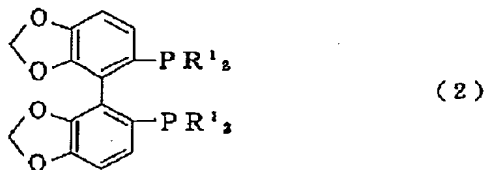
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い不斉収率を得る触媒として有用な新規ルテニウム-ホスフィン錯体、並びに精製を必要としない当該錯体の製造方法の提供。

【解決手段】 一般式 (1)、



(R^1 は、水素、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンジル基、L は、一般式 (2)、



(R^1 は置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基。) で表されるジホスフィン配位子、X はハロゲン原子。) で表されるルテニウム-ホスフィン錯体、並びに、原料として、 $[\text{RuX}(\text{arene})(\text{L})]\text{X}$ (X, arene, L 及び R^1 は上記と

同じ。) で表されるルテニウム錯体と、 $\text{R}^1; \text{NH} \cdot \text{HX}$

(X 及び R^1 は上記と同じ。) で表されるアンモニウム塩とを用いて反応させる上記一般式 (1) で表されるルテニウム-ホスフィン錯体の調製方法。

1

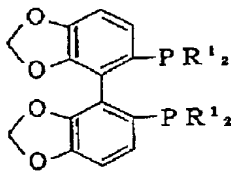
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)、



(式中、 R^1 は、水素、炭素数1～5のアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンジル基を表し、Lは、一般式(2)、

【化1】



(2)

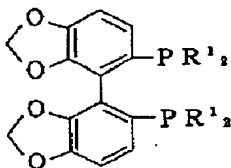
(式中、 R^1 は置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基を表すか、シクロヘキシル基、シクロペンチル基を表す。) で表されるジホスフィン配位子であり、Xはハロゲン原子を意味する。) で表されるルテニウム-ホスフィン錯体。

【請求項2】 一般式(3)、



(式中、Xはハロゲン原子を表し、arene は置換基を有してもよいフェニル基を表し、Lは一般式(2)、

【化2】

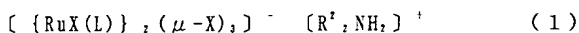


(2)

(式中、 R^1 は置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基を表すか、シクロヘキシル基、シクロペンチル基を表す。) で表される三級ジホスフィン配位子を意味する。) で表されるルテニウム錯体と、一般式(4)、



(式中、 R^1 は、水素、炭素数1～5のアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンジル基を表し、Xはハロゲン原子を意味する。) で表されるアンモニウム塩とを反応させることを特徴とする、一般式(1)、



で表されるルテニウム-ホスフィン錯体の調製方法。

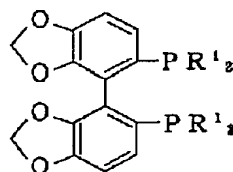
【請求項3】 一般式(5)、



(式中、Xはハロゲン原子を表し、arene は置換基を有してもよいフェニル基を意味する。) で表されるルテニウム錯体と、一般式(2)、

【化3】

2



(2)

(式中、 R^1 は置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基を表すか、シクロヘキシル基、シクロペンチル基を表す。) で表される三級ジホスフィン配位子と、一般式(4)、

10 $R^1_2NH \cdot HX$

(4)

(式中、 R^1 は水素、炭素数1～5のアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンジル基を表し、Xはハロゲン原子を意味する。) で表されるアンモニウム塩とを反応させることを特徴とする、一般式(1)、



で表されるルテニウム-ホスフィン錯体の調製方法。

【請求項4】 請求項1記載のルテニウム-ホスフィン錯体からなるアリルアルコール、オレイン酸及びケトン類に用いる不斉水素化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、下記の一般式



で表される新規なルテニウム-ホスフィン錯体及び当該錯体からなる不斉水素化触媒に関する。

【0002】

30 【従来の技術】 従来、遷移金属錯体を触媒とする有機合成反応が数多く開発され、多くの目的のために活用されてきた。特に、不斉水素化反応等に用いられる不斉触媒について数多くの報告がなされている。不斉水素化触媒として、ロジウム原子と光学活性ホスフィンを配位子とする錯体を選択使用し、光学純度の高い不斉水素化物を調製することが報告されてから、遷移金属原子と光学活性ホスフィンとから構成される錯体を不斉水素化触媒とする研究が数多く報告されている。

【0003】 例えば、J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985年、922頁及びJ. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1987年、1571頁には、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチルルテニウム錯体($RuCl_2(BINAP)_2 \cdot Et_3N$ 、以下、BINAP-Ru錯体という)を使用し、アシルアミノアクリル酸誘導体を水素化して、光学活性なアミノ酸誘導体を製造する技術が開示されている。

【0004】 最近、Organometallics, 1996年、15巻、1521頁には、p-MeO-BINAPのルテニウム錯体 $[\{RuCl(p-MeO-BINAP)\}_2(\mu-Cl)_2]^{+} [Et_3NH_2]^{-}$ が報告されている。また本件と同一出願人による特願平8-359

3

8 1 8 号には、((5 , 6) , (5 ' , 6 ') - ビス (メチレンジオキシ) ビフェニル - 2 , 2 ' - ジイル) ビス (ジフェニルホスフィン) - ルテニウム錯体 (以下、SEGPHOS-Ru 錯体という) を使用し、ケトン類の不斉水素化反応が開示されている。

【 0 0 0 5 】 しかしながら、ここで用いられているルテニウム錯体は、錯体の調製が繁雑であったり、錯体の収率、安定性に問題があったり、複雑な混合物になったりし、触媒活性及びその持続性についても、充分であるとはいえない。

【 0 0 0 6 】

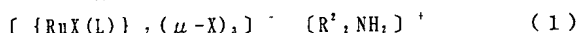
【 発明が解決しようとする課題 】 ルテニウム金属は、遷移金属のなかでは比較的安価であり、工業的に有利な触媒として期待されるが、反応の精密化及び応用の点で、問題が残されている。従って、容易に作ることができ、安価で、活性が高く、かつ持続性があり、しかも不斉反応における高い不斉収率、すなわち、生成物の光学純度が高いものを得ることができる触媒が要求されていた。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】 本発明者らは、このような工業界の要請にこたえるべく研究を重ねた結果、錯体中の配位子に光学活性を持たないものを用いれば一般合成触媒として用いることができ、また、この配位子に光学活性を有するものを用いれば不斉合成触媒として用いることができ、かつ、簡単な操作で、収率よく目的の錯体を得、しかも触媒活性度の高い新規なルテニウム錯体を見だし、ここに本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】 すなわち、本発明は、以下のとおりである。

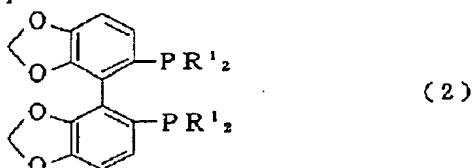
1. 一般式 (1) 、



(式中、 R^1 は、水素、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンジル基を表し、 L は、一般式 (2) 、

【 0 0 0 9 】

【 化 4 】



【 0 0 1 0 】 (式中、 R^1 は置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基を表すか、シクロヘキシル基、シクロペンチル基を表す。) で表されるジホスフィン配位子であり、 X はハロゲン原子を意味する。) で表されるルテニウム-ホスフィン錯体。

【 0 0 1 1 】 2. 一般式 (3) 、

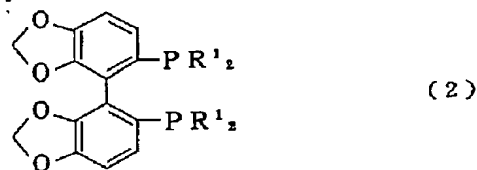


4

(式中、 X はハロゲン原子を表し、 $arene$ は置換基を有してもよいフェニル基を表し、 L は一般式 (2) 、

【 0 0 1 2 】

【 化 5 】

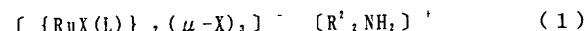


10

【 0 0 1 3 】 (式中、 R^1 は置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基を表すか、シクロヘキシル基、シクロペンチル基を表す。) で表される三級ジホスフィン配位子を意味する。) で表されるルテニウム錯体と、一般式 (4) 、

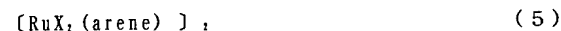


(式中、 R^2 は、水素、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンジル基を表し、 X はハロゲン原子を意味する。) で表されるアンモニウム塩とを反応させることを特徴とする、一般式 (1) 、



で表されるルテニウム-ホスフィン錯体の調製方法。

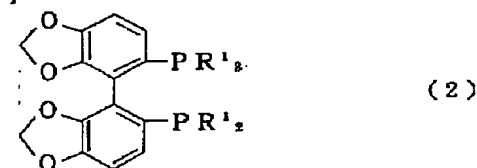
【 0 0 1 4 】 3. 一般式 (5) 、



(式中、 X はハロゲン原子を表し、 $arene$ は置換基を有してもよいフェニル基を意味する。) で表されるルテニウム錯体と、一般式 (2) 、

【 0 0 1 5 】

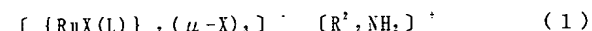
30 【 化 6 】



【 0 0 1 6 】 (式中、 R^1 は置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基を表すか、シクロヘキシル基、シクロペンチル基を表す。) で表される三級ジホスフィン配位子と、一般式 (4) 、



(式中、 R^2 は水素、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンジル基を表し、 X はハロゲン原子を意味する。) で表されるアンモニウム塩とを反応させることを特徴とする、一般式 (1) 、



で表されるルテニウム-ホスフィン錯体の調製方法。

【 0 0 1 7 】 4. 前記第 1 項記載のルテニウム-ホスフィン錯体からなるアリルアルコール、オレイン酸及び

50

ケトン類に用いる不斉水素化触媒。

【0018】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の新規なルテニウム-ホスフィン錯体は、前述したように、一般式(1)、

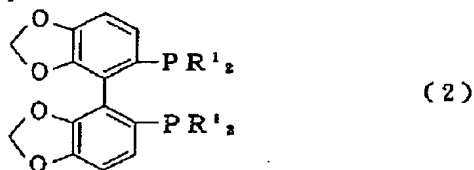


で表され化合物である。

【0019】上記一般式(1)中、Lで表される三級ジホスフィンの具体例は、一般式(2)、

【0020】

【化7】



【0021】において、R¹がフェニル基である(5, 6), (5', 6')-ビス(メチレンジオキシ)ビフェニル-2, 2'-ジイル)ビス(ジフェニルホスフィン)(以下、SEGPHOSと略す)の他、R¹が、4-メチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3-メチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、3, 5-ジtert-ブチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-フロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、3, 4-メチレンジオキシフェニル基、3, 5-ジメチル-4-メトキシフェニル基、3, 5-ジtert-ブチル-4-メトキシフェニル基、2-ナフチル基、1-ナフチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基で表されるホスフィン化合物を挙げることができる。好ましくは、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチル-4-メトキシフェニル基、3, 5-ジtert-ブチルフェニル基、シクロヘキシル基、等である。一般式(1)中のXとしては、塩素、臭素及びヨウ素原子が挙げられる。

【0022】このような、本発明の一般式(1)で示されるルテニウム-ホスフィン錯体は、前記した二種の方法(前記2及び3)によって調製することができる。このような方法で調製することによって、錯体を精製することなく、純粋かつ単一の生成物として調製することができる。

【0023】一般式(3)中のareneとしては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、p-シメン、クメン、ヘキサメチルベンゼン、エチルベンゼン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、アニソール、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブromoベンゼン、フロロベンゼン等が挙げられる。一般式(3)中のXとしては、塩素、臭素及びヨウ素原子が挙げられる。

【0024】一般式(4)中のR²は、置換基を有して

もよいフェニル基、ナフチル基を表すか、シクロヘキシル基、シクロペンチル基である。一般式(5)中のX及びareneは上述したものと同一である。

【0025】本発明の、一般式(3)で表される化合物のうちareneが置換基を有してもよいフェニル基であるところのルテニウム錯体[RuX(arene)(L)]Xは、次のようにして製造することができる。

【0026】Xが塩素の場合、すなわち、[RuCl(arene)(L)]Clは、例えば、文献 G. Wikhaas, J. Org. Chem., 41 巻, 487 頁 1976 年、あるいは R. A. Zelonka, Can. J. Chem., 50 巻, 3643 頁, 1972 年の方法により調製した [RuCl₂(arene)]₂ を原料とし、これと三級ジホスフィンLを、メタノール、エタノール、ベンゼン、塩化メチレンのような溶媒中あるいはこれらの混合溶媒中、20~50℃で1~3時間反応せしめた後、溶媒を減圧下にて留去することで、定量的に合成することができる。

【0027】また、Xが臭素原子あるいはヨウ素原子の場合、すなわち、[RuBr(arene)(L)]Brあるいは [RuI(arene)(L)]I は、例えば、まず、[RuCl₂(arene)]₂ を原料とし、これに次式(6)、



(式中、M¹はLi、Na又はKの金属を意味し、ZはBrまたはIを意味する。)で表される塩を、溶媒として水を用いて反応させるか、あるいは、[RuCl₂(arene)]₂とM¹Zとを、溶媒として塩化メチレン-水を用いて、次式(7)、



(式中、R⁴, R⁵, R⁶, R⁷は炭素数1~16のアルキル基、フェニル基、ベンジル基を意味し、Qは空素原子、又はリン原子を意味し、X¹はハロゲン原子を意味する。)で表される四級アンモニウム塩又は四級ホスホニウム塩を相間移動触媒として使用し、室温で攪拌することにより [RuZ₂(arene)]₂ を得る。

【0028】ここで相間移動触媒としては、例えば、W. P. Weber, G. W. Gokel 共著、田伏岩夫、西谷孝子共訳「相間移動触媒」化学同人(1978年)に記載されているものが使用できる。具体的には、Et₄NCl, Et₄NBr, Et₄NI, Bu₄NCl, Bu₄NBr, Bu₄NI, (Benzyl)Et₄NCl, (Benzyl)Et₄NBr, (Benzyl)Et₄NI, (Benzyl)Pr₄NCl, (Benzyl)Pr₄NBr, (Benzyl)Pr₄NI, (C₆H₁₇)Me₃NCl, (C₆H₁₇)Me₃NBr, (C₆H₁₇)Me₃NI, (C₆H₁₃)Me₃NCl, (C₆H₁₃)Me₃NBr, (C₆H₁₃)Me₃NI, MePh₃PCl, MePh₃PBr, MePh₃PI, EtPh₃PCl, EtPh₃PBr, EtPh₃PI, BuPh₃PCl, BuPh₃PBr, BuPh₃PI, (C₆H₁₇)Ph₃PCl, (C₆H₁₇)Ph₃PBr, (C₆H₁₇)Ph₃PI, (C₆H₁₃)Ph₃PCl, (C₆H₁₃)Ph₃PBr, (C₆H₁₃)Ph₃PI, (C₆H₁₃)Bu₃PCl, (C₆H₁₃)Bu₃PBr, (C₆H₁₃)Bu₃PI, 等が使用できる。

【0029】次いで、得られた [RuZ₂(arene)]₂ と三級ジホスフィンLとをメタノール、エタノール、ベンゼン

ン、塩化メチレンのような溶媒中あるいはこれらの混合溶媒中、20～50℃で1～3時間反応せしめた後、溶媒を減圧下にて留去することで定量的に $\{\text{RuBr(arene)}\}_2(\mu\text{-Cl})_2$ $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$ を合成することができる。

【0030】かくして得られた $\{\text{RuX(arene)}\}_2(\mu\text{-Cl})_2$ $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$ X を中間体として、本発明の錯体の一つである $\{\{\text{RuCl(SEGPHOS)}\}_2(\mu\text{-Cl})_2\}^+ [\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$ は、例えば次のごとくして製造することができる。

【0031】すなわち、 $\{\text{RuCl(benzene)}\}_2(\mu\text{-Cl})_2$ $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$ 錯体と $\text{Et}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ とを、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、ジメトキシエタン (DME)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMA)、ジオキソランなどの溶媒中、50～100℃で5～20時間反応せしめた後、溶媒を留去することにより、 $\{\{\text{RuCl(SEGPHOS)}\}_2(\mu\text{-Cl})_2\}^+ [\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$ を定量的に合成できる。

【0032】また、 $\{\text{RuZ}_2(\text{arene})\}_2$ を中間体として、例えば、これに、SEGPHOS と $\text{Et}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ とを、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、ジメトキシエタン (DME)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMA)、ジオキソランなどの溶媒中、50～100℃で5～20時間反応せしめた後、溶媒を留去することにより、 $\{\{\text{RuCl(SEGPHOS)}\}_2(\mu\text{-Cl})_2\}^+ [\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$ を定量的に合成できる。

【0033】かくして、本発明のルテニウム-ホスフィン錯体は、精製することなく、純粋かつ単一の生成物として合成することができる。得られた本発明のルテニウム-ホスフィン錯体は、 ^{31}P -NMR等の分析により純

NMR	AM400 (Bruker 社製)
^1H -NMR	(400MHz ; 内部標準 : テトラメチルシラン)
^{31}P -NMR	(162MHz ; 内部標準 : 85%リン酸)
G L C	5890-II (Hewlett Packard社製)

【0038】

【実施例1】 $\{\{\text{RuCl}((S)\text{-SEGPHOS})\}_2(\mu\text{-Cl})_2\}^+ [\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$ の合成

$\{\text{RuCl}_2(\text{benzene})\}_2$ (50mg, 0.1mmol)、(S)-SEGPHOS (122mg, 0.2mmol)をシュレンク管に秤取り、窒素置換をし、脱気塩化メチレン(5ml)とエタノール(5ml)を加え、50℃で2時間攪拌した。反応溶液を濃縮したところ、茶褐色の固体として、 $\{\text{RuCl}(\text{benzene})((S)\text{-SEGPHOS})\}_2$ Cl が得られた (0.17g、収率98%)。

【0039】 $\{\text{RuCl}(\text{benzene})((S)\text{-SEGPHOS})\}_2$ Cl (0.17g, 0.2mmol)とジエチルアミン塩酸塩(54mg, 0.5mmol)とをシュレンク管に秤取り、窒素置換をし、脱気1,4-ジオキサン(20ml)を加え、環流下16時間攪拌した。反応溶液を濃縮したところ、茶褐色の固体として表題化合物が得られた (0.18g、収率98%)。

^{31}P -NMR(CDCl_3) δ ; 51.24(d, J = 39.0 Hz), 52.9 (d, J = 39.1 Hz)

粋な錯体であることが確認された。

【0034】本発明のルテニウム-ホスフィン錯体は、安定な錯体であり、これを不斉水素化反応に用いれば、非常に高い活性を示す。すなわち、基質に対して1/100～1/10000モル濃度の本発明のルテニウム-ホスフィン錯体を用いることにより、反応は速やかに進行し生成する水素化物の純度、光学純度に優れた結果を得ることができる。

【0035】本不斉水素化に用いられる基質としては、ゲラニオール、ネロール等のアリルアルコールやチグリン酸、デヒドロナプロキセン、イタコン酸等の α , β -不飽和カルボン酸等のオレフィン酸、及び、アセト酢酸メチル、4-クロロアセト酢酸メチル、2-オキソ-4-フェニルブタン酸エチル、2-オキソプロパノール、2,4-ペンタンジオン等のケトン類が挙げられる。

【0036】

【発明の効果】本発明の新規なルテニウム-ホスフィン錯体は、安定な錯体であり、これを触媒として、アリルアルコール、オレフィン酸及びケトン類等の不斉水素化に用いれば、非常に高い活性を示し、生成する水素化物の純度、光学純度に優れた結果を得ることができる。また、本発明の製造方法は、精製を必要とせず、ルテニウム-ホスフィン錯体を純粋かつ単一の生成物として合成することができる。

【0037】

【実施例】以下に実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお、各実施例における物性の測定に用いた装置は次のとおりである。

【0040】

【実施例2】 $\{\{\text{RuCl}((R)\text{-SEGPHOS})\}_2(\mu\text{-Cl})_2\}^+ [\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ の合成

$\{\text{RuCl}_2(\text{benzene})\}_2$ (50mg, 0.1mmol)、(R)-SEGPHOS (122mg, 0.2mmol)とジメチルアミン塩酸塩(16mg, 0.2mmol)とをシュレンク管に秤取り、窒素置換をし、脱気THF(10ml)を加え、還流下16時間攪拌した。反応溶液を濃縮したところ、茶褐色の固体として表題化合物が得られた (0.16g、収率95%)。

^{31}P -NMR(CDCl_3) δ ; 51.29(d, J = 38.3 Hz), 51.72 (d, J = 38.4 Hz)

【0041】

【実施例3】不斉水素化例1 : 2-オキソプロパノールの水素化

実施例2で得られた錯体 $\{\{\text{RuCl}((R)\text{-SEGPHOS})\}_2(\mu\text{-Cl})_2\}^+ [\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ (110.7mg, 0.14mmol)、2-オキソプロパノール(101g, 1.36mol)、メタノール

200mlを1000mlのステンレスオートクレーブに入れ、水素圧30atm、65℃で8時間かき混ぜた。反応液をガスクロマトグラフィー（GLC）にて測定したところ、転化率99.8%であった。反応液を蒸

GLCカラム

転化率：

FFAP 25m×0.35mm

Inj. temp. : 220℃

Det. temp. : 250℃

光学純度：

αDEX120 30m×0.25mm

Inj. temp. : 220℃

Det. temp. : 250℃

留すると、(R)-1, 2-ジヒドロキシプロパン96.5g（収率95.5%、不斉収率98%ee）が得られた。

【0042】

【0043】

【比較例1】2-オキソプロパノールの水素化

[{RuCl((R)-BINAP)}₂ (μ-Cl)₂]⁺ [Et₃NH]⁺ (11.4mg, 6.8mmol)、2-オキソプロパノール(2.0g, 27mmol)、メタノール6mlを100mlのステンレスオートクレーブに入れ、水素圧30atm、54℃で17時間かき混ぜた。反応物をGLCで測定したところ、

転化率100%、不斉収率92.8%eeであった。

【0044】

【実施例4～9】実施例4～6は実施例2と同様に、また、実施例7～9は実施例1と同様に行い、結果を表1に示した。

【0045】

【表1】

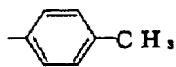
実施例	L	X	R ²	³¹ P NMR (CDCl ₃) δ
4	Tol-SEGPHOS	Cl	Me	49.80 (d, J=38.5 Hz) 50.26 (d, J=39.0 Hz)
5	DM-SEGPHOS	Cl	Et	51.31 (d, J=42.0 Hz) 54.84 (d, J=41.0 Hz)
6	DMM-SEGPHOS	Cl	Et	50.08 (d, J=41.0 Hz) 52.72 (d, J=41.0 Hz)
7	SEGPHOS	Br	Et	50.94 (d, J=36.0 Hz) 50.26 (d, J=36.0 Hz)
8	SEGPHOS	Cl	i-Pr	50.97 (d, J=39.0 Hz) 52.63 (d, J=39.0 Hz)
9	t-Bu-SEGPHOS	Cl	Et	49.96 (d, J=39.0 Hz) 50.21 (d, J=41.0 Hz)

(注) L中のR¹は、以下の構造式で示される。

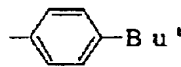
SEGPHOS



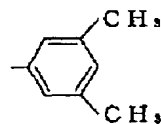
Tol-SEGPHOS



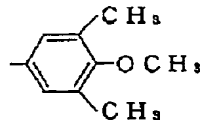
t-Bu-SEGPHOS



DM-SEGPHOS



DMM-SEGPHOS



【0046】

50 【実施例10】不斉水素化例2：4-クロロ-2-オ

キソブタン酸エチルの水素化

実施例 2 で得られた錯体 [{RuCl((R)-SEGPHOS) }]

; (μ-Cl)₂ } [Me₂NH₂]⁺ (122.3mg, 0.15mmol) 、
4-クロロ-2-オキソブタン酸エチル(60.9g, 0.37mol)、
エタノール 183ml を 500ml のステンレスオ
ートクレープに入れ、水素圧 30atm、90℃、2時

GLCカラム

転化率: NEUTRA BOND-1 25m×0.25mm

Inj. temp.: 230℃

Det. temp.: 250℃

光学純度: Chiraldex G-TA 30m×0.25mm

Inj. temp.: 200℃

Det. temp.: 200℃

【0048】

【比較例 2】4-クロロ-2-オキソブタン酸エチルの
水素化

4-クロロ-2-オキソブタン酸エチル (3.29g, 20mmol)

間かき混ぜた。反応液を GLC にて測定したところ、転
化率 99.8% であった。反応液を蒸留すると、(S)
-4-クロロ-2-オキソブタン酸エチル 54.6g
(収率 88.5%、不斉収率 98.5% ee) が得られ
た。

【0047】

ol) と、[{RuCl((R)-BINAP) } ; (μ-Cl)₂ } [Et
;NH₂]⁺ 6.8mg, 4mmol)、EtOH (5.4ml) とを、水素
圧 10atm、100℃ で 2 時間かき混ぜた。不斉収率
を測定したところ、95.3% ee であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

69/716

// C07B 61/00

識別記号

庁内整理番号

300

F I

69/716

C07B 61/00

技術表示箇所

2

300